

Abstract of Japanese Publication No.61-225283

Title: A method for inhibiting foaming of a liquid hydrocarbon fuel

Abstract:

A method for inhibiting foaming of a liquid hydrocarbon fuel, wherein a deforming agent comprising a polysiloxane polyoxyalkylene copolymer is contained in the liquid hydrocarbon fuel, the polysiloxane polyoxyalkylene copolymer having a siloxane unit represented by the general formulae (i) and (ii):



{wherein R represents a monovalent hydrocarbon group, at least 80 % of the hydrocarbon group being a methyl group; R' represents a substituent represented by the general formula  $Q(OA)_nOZ$  (wherein Q is a divalent group bonded to the silicon atom; A is an alkylene group; at least 80 % of OA group is an oxyethylene group; Z is a hydrogen atom or OCR'' group; and R'' is a monovalent group); a is 1, 2 or 3; b is 0, 1 or 2; c is 1 or 2; the sum of b and c is not more than 3; and n is 5 to 25},

the polysiloxane polyoxyalkylene copolymer having an average molecular formula in which the OA group provides 25 to 65 weight % of a calculated molecular weight of the copolymer.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-225283

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月7日

C 10 L 1/28

6683-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 気泡抑制方法

⑯ 特 願 昭61-68914

⑰ 出 願 昭61(1986)3月28日

優先権主張 ⑱ 1985年3月29日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8508254

㉑ 1986年1月30日 ㉒ イギリス(GB) ㉓ 8602234

⑳ 発 明 者 グレアム・アダムズ ベルギー国、63 ブリュッセル 1180、アヴニュー・ベル・エール(番地なし)

㉑ 発 明 者 マーティン・アラン・英国、ウエイルズ、サウス・グラモーガン、バリー、クウム・タルウグ、ヒール・サーファイ 9

㉒ 出 願 人 ダウ・コーニング・リ 英国、ロンドン・ダブリュシー2アール・0エイチエフ、ミテッド アルドウィッチ 1、インバレスク・ハウス

㉓ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

## 明 細 書

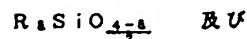
## 1. 発明の名称

気泡抑制方法

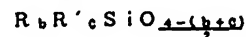
## 2. 特許請求の範囲

1. 液体炭化水素燃料の気泡抑制方法において、

(i) 一般式



(ii) 一般式



[式中、Rは1価の炭化水素基であり、該炭化水素基の少なくとも80%がメチル基であり、R'は一般式Q(OA)<sub>a</sub>OZ(式中、Qは珪素原子に結合する2価の基であり、Aはアルキレン基であり、OA基の少なくとも80%はオキシエチレン基であり、Zは酸素原子またはOCR'基であり、ここでR'は1価の基である)による置換基であり、aは1または2または3であり、bは0または1または2であり、cは1または2であり、bとcの合計は3以下であり、aは5~25である]で表され

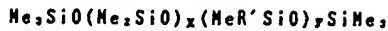
るシロキサン単位を含むポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーであって、ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーは前記OA基が該コポリマーの計算分子量の25~65重量%を提供する平均分子式をもつポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーよりなる消泡剤を液体炭化水素燃料に含有させることを特徴とする液体炭化水素燃料の気泡抑制方法。

2. aが5~15の範囲の値をもち、ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーはOA基がコポリマーの25~55重量%を提供する平均分子式をもつ特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. aが7.5の平均値をもち、OA基がポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーの45重量%以下で且つ30重量%以上を提供する平均分子式をもつ特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. aが12の平均値をもち、OA基がポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーの55重量%以下で且つ40重量%以上を提供する特許請求の範囲第2項記載の方法。

5. ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーが平均一般式



[式中、Meはメチル基であり、R'は一般式

$\text{Q}(\text{OA})_n\text{OZ}$  (式中、Qは2～8個の炭素原子をもつアルキレン基であり、Aは全てエチレンであり、Zは水素原子または $\text{OCR}'$ 基であり、ここでR'は1価の基であり、nは5～25である)による置換基であり、x:yの比が1:1～9:1の範囲である]で表される特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. x:yの比が3:1～7:1である特許請求の範囲第5項記載の方法。

7. 液体炭化水素燃料がディーゼル燃料またはジェット燃料であり、ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーを液体炭化水素燃料100万体積部当り5～50体積部含有する特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の方法。

8. ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリ

ンポリオキシアルキレンコポリマーは前記OA基が該コポリマーの計算分子量の25～65重量%を提供する平均分子式をもつポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーであることを特徴とする液体炭化水素燃料。

### 3. 発明の詳細な説明

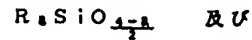
本発明は気泡抑制方法に関し、特に詳細に述べれば炭化水素液体の気泡形成を制御する方法に関する。

炭化水素液体の処理、輸送及び貯蔵に際して、液体を1つの容器から他の容器へ移す時に、気泡の発生がしばしば観察される。例えば、液体炭化水素燃料を貯蔵タンクに急速に移す場合、該燃料の表面に気泡が発生することがあり、多くの場合、気泡の程度は液体炭化水素燃料の容器への輸送速度を低減することが必要な程度著且つ永続的なものである。気泡を抑制して高輸送速度を可能にする方法を提供することが非常に望ましい。

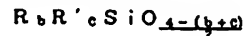
添加剤、例えばシリコン生成物類を使用することによって種々の等級の炭化水素液体類の気泡

リマーよりなる消泡剤を含有してなる液体炭化水素燃料において、ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーが

(i)一般式



(ii)一般式



[式中、Rは1価の炭化水素基であり、該炭化水素基の少なくとも80%がメチル基であり、R'は一般式 $\text{Q}(\text{OA})_n\text{OZ}$  (式中、Qは珪素原子に結合する2価の基であり、Aはアルキレン基であり、OA基の少なくとも80%はオキシエチレン基であり、Zは水素原子または $\text{OCR}'$ 基であり、ここでR'は1価の基である)による置換基であり、aは1または2または3であり、bは0または1または2であり、cは1または2であり、bとcの合計は3以下であり、nは5～25である]で表されるシロキサン単位を含むポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーであって、ポリシロキサ

を抑制する様々な提案がなされている。しかし、生態学的且つ技術的に許容できるシリコン添加剤を極少量使用してディーゼル燃料の気泡形成を低減する方法は本発明以前には満足に解決されていなかった。

米国特許第3,233,986号明細書は気泡形成防止剤としてのシロキサンポリオキシアルキレンブロックコポリマー類に関し、有機液体類の気泡形成傾向を低減するために種々の前記コポリマー類の使用を開示している。該明細書に記載された有機液体類は液体炭化水素燃料類、例えば灯油、ガソリン及びディーゼル燃料を含む種々の炭化水素液体類を特に包含する。該明細書に記載された多数のコポリマー類の1つは以下に記載する一般式で表される基を含有するコポリマーである：



式中、G<sup>3</sup>は水素原子及び1価の炭化水素基よりなる群より選択された基であり、G'は少なくとも2個の炭素原子を含有するアルキレン基であり、

G'は2個の炭化水素基であり、Gは1個の炭化水素ラジカルであり、nは少なくとも2の値をもち、cは0~2の値である。

米国特許第3,233,986号明細書はOG'基の少なくとも60重量%がオキシエチレン基またはオキシプロピレン基であり、他のオキシアルキレン基がOG'中に存在できることを教示している。オキシアルキレンブロックはそれぞれ4個~30個のOG'基を含有することが好適であると言われている。該特許明細書にはオキシアルキレン基(OG')の数及びコポリマーの平均分子量のオキシアルキレンブロックに帰因する部分は臨界的なものではなく、有用なコポリマーは任意の相対量のシロキサンブロック類及びオキシアルキレンブロック類を含有することができると教示されている。

米国特許第3,233,986号明細書は液体炭化水素と共に使用するコポリマーの量は臨界的なものではなく、液体炭化水素100万重量部当りコポリマー5~2000重量部の範囲であることができ、

は他の用途を意図するものであるかにはかわりない。これらの物質はレッドウッド粘度計1型で、38℃で115以下の粘度及び約200℃~約380℃の範囲の沸点をもつことによって大まかに特徴付けられる。上記術語「ディーゼル燃料」に特に包含されるものは20℃で約2.9~約10.2センチストークス(cS)の範囲の粘度及び38℃で約1.6~約6.0cSの範囲の粘度をもつ液体炭化水素を含むレッドウッド粘度計1型で、38℃で約30~40秒の粘度、0.2重量%未滴のコンラドソン残留炭素、0.05重量%未滴の水含量、1.0重量%未滴の硫黄含量及び約10100kcal/kg~約10300kcal/kgの正味発熱量をもつ液体炭化水素である。

本明細書に使用する術語「ジェット燃料」は灯油、軽質油類及び中間油例えばAVTUR燃料として既知の油を意味する。AVTUR燃料は250℃で少なくとも65体積%が蒸留され、38℃以上の引火点をもち、20体積%の最大芳香族含量をもち、-34℃で15cS( $1.5 \times 10^{-3}$  s<sup>2</sup>/秒)以下の

特に良好な結果は使用する液体炭化水素100万重量部当りコポリマーが100~500重量部である場合にしばしば得られることを記載している。

我々は今般米国特許第3,233,986号明細書に開示されたタイプの幾つかのコポリマーをある炭化水素燃料に使用する場合、特に液体炭化水素100万重量部当りコポリマー100重量部以下の量で使用する場合、炭化水素が気泡を形成する傾向を減少させずに、むしろ増大することを見出した。我々はオキシアルキレン基の存在割合がある炭化水素燃料の気泡低減剤としてポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーの性能に、特に少量のコポリマーを使用する場合に臨界的なものであることを見出した。

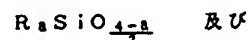
本発明において特に関心のある炭化水素燃料はディーゼル燃料及びジェット燃料である。

本明細書に使用する術語「ディーゼル燃料」は軽質家庭用油、暖房用油及びディーゼル燃料である上述の物質を含む軽油及び燃料油を意味するものであり、それらが自動車用、船舶用、暖房用また

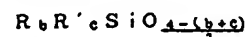
動粘度をもつように処理され且つ-50℃以下の凝固点をもつ150~300℃で蒸留される中間油である。

本発明の1面は液体炭化水素燃料の気泡抑制方法において、

(i)一般式



(ii)一般式



[式中、Rは1個の炭化水素基であり、該炭化水素基の少なくとも80%がメチル基であり、R'は一般式Q(OA)<sub>n</sub>OZ(式中、Qは珪素原子に結合する2個の基であり、Aはアルキレン基であり、OA基の少なくとも80%はオキシエチレン基であり、Zは水素原子またはOCR'基であり、ここでR'は1個の基である)で表される置換基であり、aは1または2または3であり、bは0または1または2であり、cは1または2であり、bとcの合計は3以下であり、nは5~25である]で表

されるシロキサン単位を含むポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーであって、ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーは前記 O A 基が該コポリマーの計算分子量の 25~65 重量%を提供する平均分子式をもつポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーよりなる消泡剤を液体炭化水素燃料に含有させることを特徴とする液体炭化水素燃料の気泡抑制方法を提供するにある。

本発明方法において、炭化水素燃料は自動車例えば自家用車及び重量物運搬用車両、及び船舶用の燃料として使用されるディーゼル燃料またはジェット燃料例えばジェットエンジン用の燃料として使用される AVTUR が好適である。しかし、本発明による方法は他の炭化水素液体例えばレッドウッド粘度計 1 型で、38℃で、115 秒以上の粘度をもつ残さ燃料油類、軽質中間及び重質ナフサ類、気化油類及びモータースピリット類の気泡を抑制するために少なくとも限定された範囲で使用できることも観察された。本発明は炭化水素液体類、

体積部当りコポリマー 5~20 体積部の量で使用した場合に有効である。

使用するコポリマーの最も有効な気泡制御量はコポリマーの構造に依存する。本発明に使用することが適当であるポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーは一般式 (i)  $R_nSiO_{\frac{n+1}{2}}$  (式中、R 基は 1 価の炭化水素基である) で表されるシロキサン単位を含有する。これらの単位はポリシロキサン分子の連鎖単位として存在してもよく、またポリシロキサン分子の末端基として存在してもよい。若干の R 基は非置換飽和脂肪族炭化水素基または非置換飽和芳香族炭化水素基であることができるが、これら R 基の 80% 以上はメチル基であり、個々の R 基がそれぞれメチル基であることが最適である。一般式 (i) によるシロキサン単位はポリシロキサン分子の単位の半分以上を提供し、例えば該ポリシロキサン単位の約 65%~約 92%、最適には約 78%~約 85% を提供することができる。

本発明に使用することが適当なポリシロキサン

特にディーゼル燃料類を空気の下で且つ恐らく水の存在下、ある容器から他の容器へ急速にポンプ輸送する場合の前記炭化水素液体類の気泡形成を制御する際に特に有益である。このような状況は原油から種々の等級の炭化水素液体類を分離する間、選択された装入原料類から種々の炭化水素液体類を調製する間、及びタンクローリーから貯蔵用タンクへ炭化水素液体類を移動する際に必要となる、ある容器から他の容器への物質の移動間に生ずる。

ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマー類は任意の所望の量で本発明方法に使用することができ、適当な方法で炭化水素液体類へ混合することができる。溶液形態の前記コポリマー類を炭化水素液体へ添加することが好適である。好適なコポリマー類は炭化水素液体 100 万體積部当り 100 部またはそれ以下の量、例えば約 1 體積 ppm~約 50 體積 ppm の範囲で使用する時に炭化水素液体類の気泡形成傾向を低減させるために有効であり、最適なコポリマーは炭化水素液体 100

ポリオキシアルキレンコポリマー類は一般式 (ii)  $R_nR'_mSiO_{\frac{n+m+2}{2}}$  [式中、R は上述と同意義をもち、R' は一般式  $Q(OA)_pOZ$  で表される基すなわちオキシアルキレン基を含有する基で、A 基がそれぞれ 2 価の炭化水素基であり、A 基の少なくとも 80% がエチレン基であり、Z は水素原子または  $OCR'$  基 (R' は 1 価の基である) である] で表されるシロキサン単位を含有する。A 基は全て例えばエチレンオキシドから誘導されたエチレン基 ( $CH_2CH_2$ ) であることが好適である。所望であれば、A 基の少なくとも 80% がエチレン基であるという条件下で、オキシエチレン-オキシプロピレンコポリマー類を使用することができる。該ポリマー質オキシエチレン鎖はランダムポリマー構造またはブロックポリマー構造をもつことができ、すなわち以下に記載する構造であることができる：



オキシアルキレン鎖は用途に充分安定であり且つコポリマーの気泡形成抑制作用に悪影響を及ぼ

さないように選択された2個の結合基Qを介してシロキサン鎖の珪素原子に結合している。結合基は例えば置換または非置換芳香族炭化水素、置換または非置換脂環式炭化水素または置換または非置換脂肪族炭化水素であることができるが、しかし、2個～8個の炭素をもつ非置換アルキレン鎖が最も好都合である。オキシエチレン単位以外のオキシアルキレン単位がオキシアルキレン鎖中に存在する場合、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基はオキシアルキレン鎖の単位の20%までを提供するために使用できる。しかし、オキシエチレン単位以外のタイプ及び量の単位を含有することによって相溶性に影響を及ぼすことがあり、オキシエチレン単位以外の単位を包含することは好適でない。

適当なコポリマーはnが5～25の値、最適にはnが5～15の値をもつコポリマーである。適当なコポリマーの例は後述のように個々のR'基中に平均約7.5個または約12個のオキシエチレン単位をもち且つ結合基Qとして $-(CH_2)_n-$

15の値をもつ場合、OA基はコポリマーの計算分子量の約25%～約55重量%を提供することが好適である。更に、nが約7.5の平均値をもつ場合には、OA基はコポリマーの計算分子量の約30重量%～約45重量%を提供することが好ましく、またnが約12の平均値をもつ場合には、OA基はコポリマーの計算分子量の約40重量%～約55重量%を提供することが好適である。コポリマーの計算分子量は2000～5000の範囲内であることが好都合であるが、しかし、より高い分子量のコポリマーを使用する場合、同様の構造のより低分子量コポリマーについて最適であるOA単位の量より多量またはより少量のOA単位を使用することができる。

一般式(ii)の単位はシロキサン単位の約8.5%～約35%程度の量でコポリマーに存在することが好適である。一般式(ii)による単位がシロキサン単位の約35%を超える量または約8.5%未満の量で存在する場合、コポリマーをディーゼル燃料またはAVTURジェット燃料に100万体积

基を含有するものである。

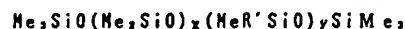
R'基の末端基OZはOHまたは $OO-CR''$ 基(式中、R''は1個の基例えばメチル基、エチル基またはブチル基のような低級アルキル基である)であることができる；好適なコポリマー類は末端基OZがヒドロキシル基またはアセテート基であるコポリマーである。

例えば、所望の相溶特性を含む望ましい特性をコポリマーに所持させるために、コポリマー分子は所定の親油性基と疎油性基との適当なバランスをもつべきである。

すなわち、前記コポリマーはOA基が平均分子式から計算されるようなコポリマーの分子量すなわち計算分子量の約25重量%～約65重量%を提供するような平均分子式をもつ。前記コポリマーをディーゼル燃料またはジェット燃料に低濃度で使用して所望の消泡性を達成するために、コポリマー中に存在するR'基の量は個々のR'基中に存在するオキシアルキレン鎖単位OAの数、すなわちnの値に従って選択される。従って、nが5～

部当たり約100体積部の量で混合すると、該コポリマーは消泡特性ではなく気泡形成特性を示す傾向にある。ディーゼル燃料またはAVTURジェット燃料へより少量例えば50ppmまたはそれ以下の量の前記コポリマーを混合する場合、コポリマーは約11%～約30%の一般式(ii)の単位を含有することが好適であり、一般式(ii)の単位はコポリマーの単位の約15%～約22%を提供することが更に好適である。

好適なコポリマーは以下の平均一般式により表されるコポリマーを包含する：



(式中、Meはメチル基を表す)。x:yの比は1:1～11:1の範囲であることができ、1:1～9:1の範囲が好適である。コポリマーをジェット燃料の消泡剤として使用する場合、x:yの比は3:1～7:1の範囲がより好適であり、また3:1～5:1の範囲が最適である。好適な比を利用することによって、コポリマーを炭化水素燃料100万部当たり100部以下の量、例えば40ppmまたは

それ以下の量で使用する場合、良好なレベルの消泡特性を達成することができる。

本発明方法において、ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーを液体形態で炭化水素液体へ添加することが好適である。本発明に使用することが適当である物質の多くはそれ自体液体である。これらの物質及び液体でない物質を溶媒で希釈して添加し且つ炭化水素液体中に分散し易くする。コポリマーが消泡剤として有効であるためには他の添加剤は必要なく、従って、消泡剤は選択されたコポリマーより実質上なるものと考慮されたい。ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーはそれ自体液体であることが好適であり、また25℃で1000cS以下の粘度をもつことが適当である。適当な物質は25℃で約200cS～約400cSの粘度をもつ物質が適当である。本発明は本発明方法により処理された炭化水素燃料類にも及ぶものである。

本発明は、また

(i)一般式

有してなる液体炭化水素燃料をも提供する。

一般式(i)及び(ii)で表される単位をもつシロキサン類は通常既知のタイプのシロキサンであり、業界で既知の方法に従って調製できる。例えば、所定の先駆体を縮合及び平衡化することによって、一般式 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{Me}_2\text{SiO}$ 及び $\text{MeHSiO}$ (式中、Meはメチル基を表す)で表される単位をもつポリシロキサンを得ることができる。オレフィン性不飽和結合例えばビニル不飽和結合またはアリル不飽和結合をもつオキシアルキレン物質はこのポリシロキサンをヒドロシリル化反応により反応させることによって $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{Me}_2\text{SiO}$ 単位及び $\text{MeR}'\text{SiO}$ 単位( $a=3$ 、 $b=1$ 、 $c=1$ )単位よりなるポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーを得ることができる。

以下に記載する例は本発明を説明するための記載するものである。以下の例において、選択されたポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマー類がディーゼル燃料またはジェット燃料の気泡形成を制御するために使用された。

$\text{R}_a\text{SiO}_{\frac{4-a}{2}}$  及び

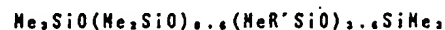
(ii)一般式

$\text{R}_b\text{R}'_c\text{SiO}_{\frac{4-(b+c)}{2}}$

[式中、Rは1価の炭化水素基であり、該炭化水素基の少なくとも80%がメチル基であり、R'は一般式 $\text{Q(OA)}_n\text{OZ}$ (式中、Qは珪素原子に結合する2価の基であり、Aはアルキレン基であり、OA基の少なくとも80%はオキシエチレン基であり、Zは水素原子または $\text{OCR}''$ 基であり、ここでR''は1価の基である)による置換基であり、aは1または2または3であり、bは0または1または2であり、cは1または2であり、bとcの合計は3以下であり、nは5～25である]で表されるシロキサン単位を含むポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーであって、ポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーは前記OA基が該コポリマーの計算分子量の25～65重量%を提供する平均分子式をもつポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーよりなる消泡剤を含

以下の例に使用する記号Meはメチル基を示すものである。

第1のポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーは以下に記載する平均組成によるものであった：



式中、R'は $-(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$ であり、分子量3124及び25℃で400cSの粘度をもち且つコポリマーの重量の60.9%のオキシアルキレン基を含有していた。

第2のポリシロキサンポリオキシアルキレンコポリマーは以下に記載する平均組成によるものであった：



式中、R'は $-(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}_3$ であり、分子量3275及び25℃で250cSの粘度をもち且つコポリマーの重量の58%のオキシアルキレン基を含有していた。

一般式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x(\text{MeR}'\text{SiO})_y\text{SiMe}_3$ で表され且つ第1表及び第1A表に詳細に特徴を記載す

るような更に他のポリシロキサンポリオキシア  
ルキレンコポリマーを以下の方法で調整した。平均  
分子式  $\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x(\text{MeHSiO})_y\text{SiMe}_3$  をもつコ  
ポリマー並びにアルリルオキシエチレングリコー  
ルまたはアルリルオキシエチレンアセテートをイ  
ソプロピルアルコールに溶解して固体含量75%  
の溶液を得た。アルリルオキシエチレン化合物は  
1分子当たり平均7.5オキシエチレン単位を含有  
していた。この物質はポリシロキサン中に存在す  
る全てのSiHと反応するために必要な計算量よ  
りも10%過剰の量で使用した。また、溶液は全  
固体含量の0.1%の酢酸ナトリウムを含有した。  
付加反応は溶液を70℃へ加熱し且つ存在する  
SiH 1モル当たり10<sup>-3</sup>モルの第2塩化白金酸を  
添加することによって誘引された。

反応剤を約90℃で6~12時間にわたって還  
流した。得られた生成物を冷却し、溶媒を除去し、  
ろ過した。残さアルリルオキシアリキレングリコ  
ールを除去するための特別な工程は設けなかった。

第 1A 表

コポリマー9~14の組成

コポリマー番号	9	10	11	12	13	14
X	30	9	14	3	22	38
Y	3	3	2	5	2	18
Z	Ac	H	H	H	Ac	Ac
コポリマーの計算分子量(c)	3807	2172	1976	2329	2740	10426
コポリマーの数平均分子量( $M_n$ )	3000	1438	1898	721	1800	3700
コポリマーの重量平均分子量( $M_w$ )	8400	6014	11046	2312	5040	24700
(c)中のメチル基の割合(重量%)	24.8	53.7	33.4	70.8	23	48.3
(c)中のMeR'SiO単位の割合(%)	8.8	21.4	11	50	7.7	29.6
x/y比	10	3	7	0.6	11	2.25

上述の例において、Q:  $-(\text{CH}_2)_3-$ 。

A:  $-(\text{CH}_2)_3-$ 。

n: 7.5。

Acはアセテート基を示す。

第 1 表

コポリマー3~8の組成

コポリマー番号	3	4	5	6	7	8
X	9	14	3	8	12	18
Y	3	2	5	3	3	3
Z	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac
コポリマーの計算分子量(c)	2253	2148	2759	2031	2475	2919
コポリマーの数平均分子量( $M_n$ )	1710	1862	750	1850	1779	1700
コポリマーの重量平均分子量( $M_w$ )	3457	4288	4705	4140	5468	4290
(c)中のメチル基の割合(重量%)	41.9	29.3	57	48.5	38.2	32.4
(c)中のMeR'SiO単位の割合(%)	21.4	11	50	27.3	17.6	13
x/y比	3	7	0.6	2	4	6

上述の例において、Q:  $-(\text{CH}_2)_3-$ 。

A:  $-(\text{CH}_2)_3-$ 。

n: 7.5。

Acはアセテート基を示す。

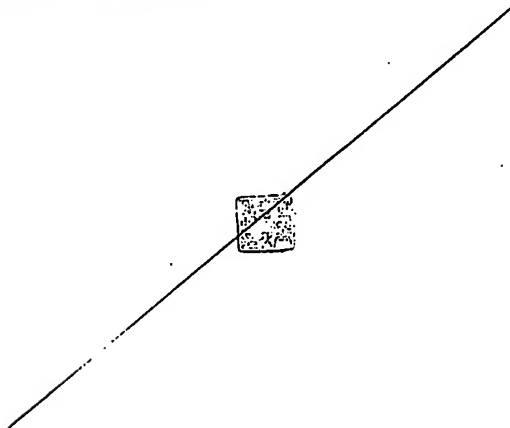
現場での炭化水素液体類の気泡形成を模擬する  
ことを意図した試験操作、例えばタンクローリー  
の送出パイプからガソリンスタンドの油溜へ高速  
(500ℓ/秒)で炭化水素液体を搬送する試験操  
作を使用することによって消泡剤としての第1コ  
ポリマー及び第2コポリマーの効果を評価した。  
この試験において、トラック用燃料として購入さ  
れた市販のディーゼル燃料より提供された炭化水  
素液体類100ℓを所望の量のポリシロキサンボ  
リオキシアリキレンコポリマーと共にメスシン  
ダーに装入した。乾燥窒素を炭化ガラス製バブラ  
ー[No.3-バイルド・エンド・タトロック(No.  
3-Baird and Tatlock)]より50ℓ/分の速  
度で2分間にわたり液体に通してバブリングした。  
該バブラーを取出し、ガス装入速度を300ℓ/  
分に調節した。バブラーを炭化水素液体へ挿入し、  
更に2分間300ℓ/分の速度でガスを炭化水素  
液体に通してバブリングした。この2分間の間に、  
気泡がメスシンダーの10ℓ目盛を次々に通過  
する時の経過時間を記録した。コポリマーが不在



(ブランク)の場合及び個々のコポリマーが種々の量で存在する場合の気泡の挙動を評価した。コポリマーはそれぞれ消泡剤として挙動することが観察され、第2コポリマーはより良好な全性能を示した。

#### 実施例 1

第1コポリマーを上述のようにして試験した。経過時間(秒)はブランク及び第1コポリマーを50体積ppm含有する試料について測定した。結果を以下に記載する。



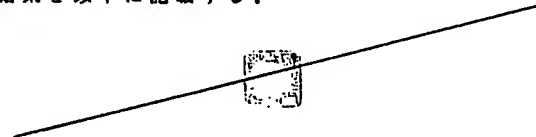
#### 気泡体積

#### 経過時間(秒)

メスシリンダー目盛(ml)	ブランク	50 ppm
130	5	10
150	12	31
170	23	60
180		90
190	47	120
195	60	
200	68	
205	90	
210	102	
210	120	

#### 実施例 2

第2コポリマーを上述のようにして試験した。経過時間(秒)はブランク及び第2コポリマーを1ppm及び5ppm含有する試料について測定した。結果を以下に記載する。



#### 気泡体積

#### 経過時間(秒)

メスシリンダー目盛(ml)	ブランク	1 ppm	5 ppm
130	5	7	11
140			21
150	11	18	60
152			90
152			120
170	18	52	
170		60	
175		90	
175		120	
190	30		
200	40		
210	60		
220	81		
225	120		

#### 実施例 3

消泡剤としてのコポリマー3~14の効果を以下の方法で新たに購入したシェル社製ディーゼルトラック燃料について試験を行なった。液体炭化

水素燃料の試料100mlに液体炭化水素燃料100万體積部当り10體積部、20體積部、40體積部及び100體積部のコポリマーを添加した。コポリマーはトルエン中の溶液として添加した。個々の試料をメスシリンダーへ装填し、乾燥窒素を焼結ガラス製バブラー(No.3-バイルド・エンド・タロック)により2分間にわたって液体中を通してバブリングを行ない、乾燥窒素の流速を310ml/分に調節した。バブラーを取外すと気泡は小さくなった。バブラーを炭化水素液体中に挿入し、ガス(乾燥窒素)を310ml/分の速度で更に2分間にわたって炭化水素液体中を通してバブリングを行なった。この2分間の間に、形成された気泡の体積を15秒の間隔で記録した。コポリマーが不在の試料(ブランク)及び種々の量のコポリマーが存在する試料で生ずる気泡の最大体積を記録した。コポリマーの存在下で生ずる気泡の最大体積をコポリマー不在の試料で生ずる気泡の最大体積の割合として第2表に記録した。

第2表から観察できるように、コポリマー5、

12及び13は消泡剤として有効ではなく、コポリマー9は低濃度では消泡剤として有効でないが、他のコポリマーは全て10～100ppmの濃度で有効な消泡剤である。また、コポリマー3、7、11及び14は種々の濃度で有効であるが、コポリマー4、6、8及び10では同等の効果を得るためには40～100ppmの量で使用しなければならない。

#### 実施例4

消泡剤としてのコポリマー3～14の効果を新たに入手したAVTURジェット燃料で試験した。使用する方法は乾燥窒素の代わりに空気を用い、空気が2000ml/分の速度で試料を通過させた以外は実施例3に記載した方法と同様であった。結果を第3表に示す。

第3表から観察できるように(試験の性質が多少高い気泡高結果を示すために)、コポリマー12及び13は消泡剤として有効なものではなかった。コポリマー9及び13は他のコポリマーの中で消泡剤として一番有効でなく、コポリマー4、

8及び11は低濃度で有効でなかった。

第2表

ディーゼル燃料中でのコポリマーの気泡形成試験の結果(ブランク試験の気泡体積の%としての気泡体積)

コポリマー 番号	濃 度			
	10ppm	20ppm	40ppm	100ppm
3	24	14	12	8
4	60	49	16	9
5	114	112	122	143
6	54	49	43	26
7	17	13	8	7
8	47	35	18	18
9	120	105	80	43
10	16	11		3
11	84	41	6	2
12	120	120	118	114
13	175	185	196	141
14	26	17	12	8

第3表

ジェット燃料中でのコポリマーの気泡形成試験の結果(ブランク試験の気泡体積の%としての気泡体積)

コポリマー 番号	濃 度			
	10ppm	20ppm	40ppm	100ppm
3	61	55	51	37
4	94	86	71	32
5	100	88	82	83
6	59	48	27	9
7	86	67	44	26
8	127	135	120	78
9	64	53	35	14
10	83	43	18	12
11	115	113	113	103
12	147	165	194	222
13	49	47	39	27

